

УДК 621.43.056+519.6

Д.А. ДОЛМАТОВ, А.В. КУКУРУДЗА

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ РАЗРЯДОВ НА МЕХАНИЗМЫ
ГЕНЕРАЦИИ И РАСПАДА ОКСИДОВ АЗОТА**

В статье рассмотрены некоторые аспекты механизмов генерации и разрушения оксидов азота в ходе термических и электрохимических реакций в непосредственной окрестности стационарных и высокочастотных переменных электрических разрядов. Установлено наличие взаимосвязей между типом и характеристиками разряда и доминирующими реакциями в стволе разряда и прилегающей зоне, выявлены особенности протекания процесса горения топлива при пульсационных течениях вблизи периодического разряда. Получены данные о суммарных скоростях электрохимических реакций в характерных точках пространства реактора при различных типах разрядов.

Ключевые слова: возбужденное состояние, электронная реакция, периодический разряд, ион, энергия электрона.

**Основы моделирования
электрохимических процессов
генерации NO_x**

Широкие возможности управления процессом горения при помощи электрических разрядов [1–3] обуславливают необходимость детального исследования процессов, протекающих в реагирующей среде при электрическом воздействии. Особый интерес представляют собой периодические (стримерные и пр.) разряды, возникающие при подаче на электроды периодического сверхпробойного напряжения. В силу переменного характера действия, разряды данного типа представляются весьма перспективным методом воздействия на пламя, поскольку поддержание стационарной дуги в зоне высоких температур при большом давлении сопряжено с большим расходом энергии и быстрым выгоранием электродов. В настоящей работе проведено сравнительное исследование некоторых важнейших особенностей физико-химических процессов при стационарном дуговом и периодическом разряде в углеводородных пламенах, влияющих на производство оксидов азота.

Фундаментальной основой математического моделирования электрохимических процессов являются уравнения Максвелла в дифференциальной форме [3, 4]:

$$\frac{\partial D^i}{\partial x^i} = \rho, \quad (1)$$

$$\frac{\partial B^i}{\partial x^i} = 0, \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4)$$

где ρ – плотность электрических зарядов;

\vec{j} – вектор плотности электрического тока;

\vec{E} и \vec{H} – векторы напряженности электрического и магнитного поля соответственно;

\vec{D} и \vec{B} – электрическая и магнитная индукция соответственно;

x^i – контравариантный базис.

Рабочая среда в большинстве случаев, в том числе – при электрохимическом горении в проточном реакторе, является анизотропной. В связи с этим для установления взаимосвязи между величинами напряженности поля и индукциями используются материальные уравнения соответствующего вида:

$$D^i = \varepsilon_0 \varepsilon^i_j E^j, \quad (5)$$

$$B^i = \mu_0 \mu^i_j H^j, \quad (6)$$

где ε_0 , μ_0 – абсолютные диэлектрическая и магнитная проницаемость среды;

ε^i_j , μ^i_j – тензоры относительной диэлектрической и магнитной проницаемостей.

С учетом дисперсионного характера распределения токов и зарядов в пространстве реактора, необходимо записать обобщенные уравнения для векторов поляризации \vec{P} и намагниченности \vec{M} :

$$\bar{P} = \int_{-\infty}^t \int \bar{\chi}_e(\bar{\rho}, \bar{\rho}', t-t', \bar{E}, \bar{H}) \bar{E}(\bar{\rho}', t') dt d\vartheta', \quad (7)$$

$$\bar{M} = \int_{-\infty}^t \int \bar{\chi}_m(\bar{\rho}, \bar{\rho}', t-t', \bar{E}, \bar{H}) \bar{H}(\bar{\rho}', t') dt d\vartheta', \quad (8)$$

где $\bar{\chi}_e, \bar{\chi}_m$ – тензоры диэлектрической и магнитной восприимчивости, определяемые как

$$\chi_e^{ij} = 1 - \varepsilon^{ij}, \quad (9)$$

$$\chi_m^{ij} = 1 - \mu^{ij}. \quad (10)$$

Тензор максвелловых напряжений может быть записан как

$$T^{ij} = E^i E^j + H^i H^j - 0,5 \left(|\bar{E}|^2 + |\bar{H}|^2 \right) \delta^{ij}. \quad (11)$$

Используя уравнения (1) – (11) совместно с системой уравнений движения вязкой турбулентной сжимаемой реагирующей среды [5, 6], возможно математическое моделирование газодинамических и химических процессов в зоне разряда.

Электрохимические реакции генерации – распада NO_x

Основные механизмы генерации оксидов азота (как при стационарном, так и при стримерном разряде), в отличие от традиционного термического горения, включают большое количество реакций возбужденных частиц и ионов [7]. В связи с этим возникает необходимость использования уточненных механизмов реакций, а также учет вероятностного распределения частиц по уровням возбуждения. Энергия электронов, соответствующих газодинамическим разрядам в сжатом газе при давлении 5 – 10 атм, соответствует широкому спектру сечений возбуждения и ионизации [3]. На рис. 1 представлены зависимости сечений возбуждения молекулярного азота от энергии атакующего электрона.

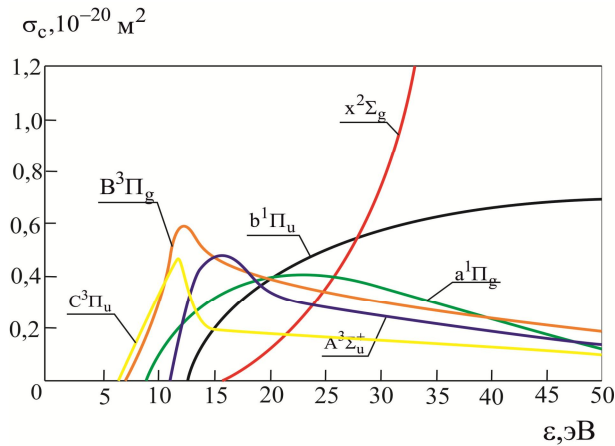
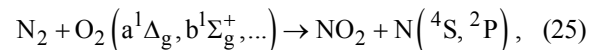
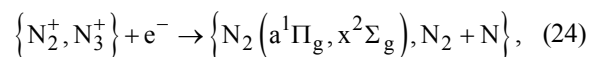
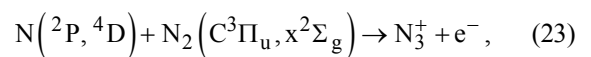
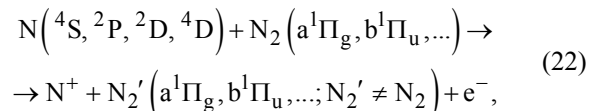
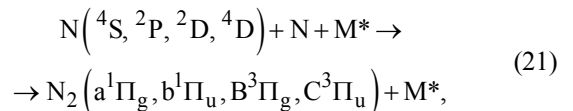
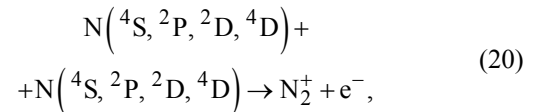
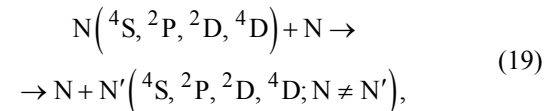
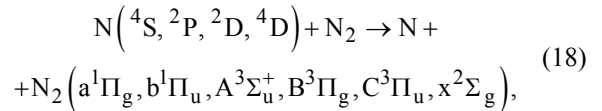
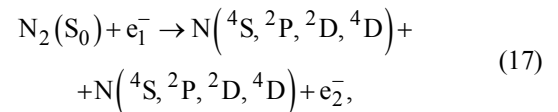
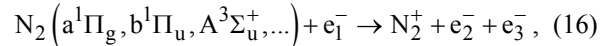
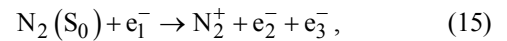
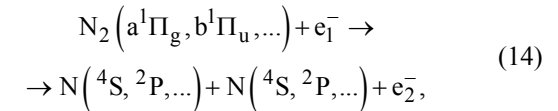
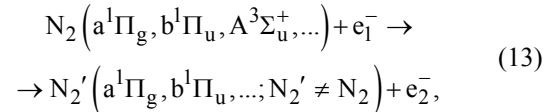
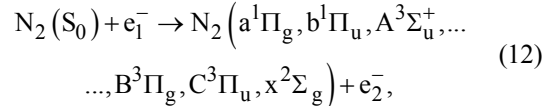
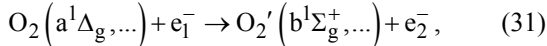
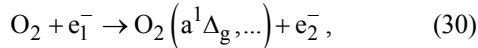
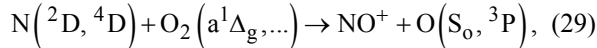
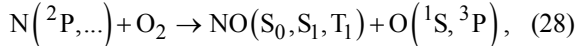
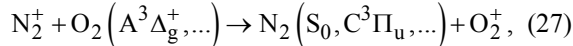
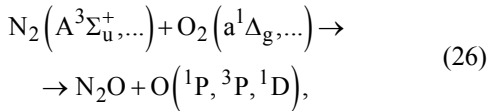


Рис. 1. Сечения возбуждения молекулы азота

Нетрудно видеть, что для диапазона 5 – 30 эВ следует ожидать смеси разнообразных возбужденных частиц со значимыми концентрациями. Традиционный генеральный баланс высокотемпературного воздушного горения углеводородов, включающий образование оксидов азота по механизмам Фенимора, Зельдовича и др., должен быть в настоящем случае дополнен электрохимическими и термическими реакциями возбужденных частиц, наиболее распространенные из которых приведены ниже:





где S_0 обозначает базовое невозбужденное состояние частицы либо связи.

На базе комбинированного генерального баланса проведено численное исследование различных типов газового разряда и оценка вклада электронных и ионных реакций в генерацию NOx.

Моделирование процессов в окрестности газового разряда

Явление газодинамического сноса заряженных частиц при движении реагирующей среды достаточно хорошо известно для широкого спектра пламен [1, 4]. Вместе с тем представляет интерес влияние движения среды на разряды различного типа. На рис. 2, 3 представлены результаты моделирования суммарной скорости электронных и ионных реакций генерации NOx, включающих, но не ограничивающихся (12) – (31).

Скорость движения среды во всех случаях принята равной 10 м/с, топливо - рацемическая смесь н-бутана с изобутаном.

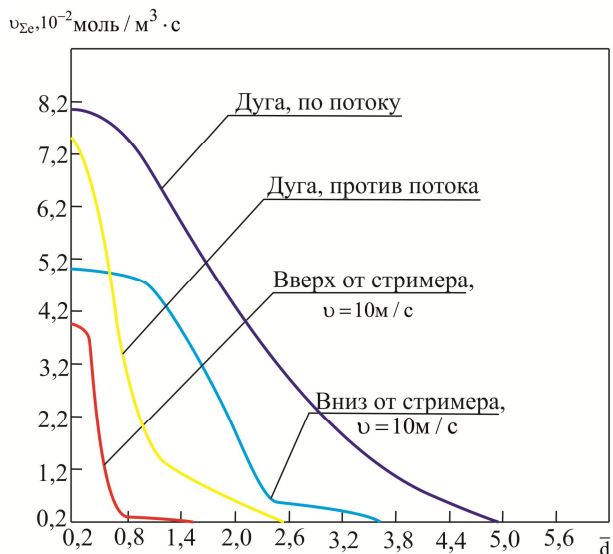


Рис. 2. Суммарная скорость электронных реакций

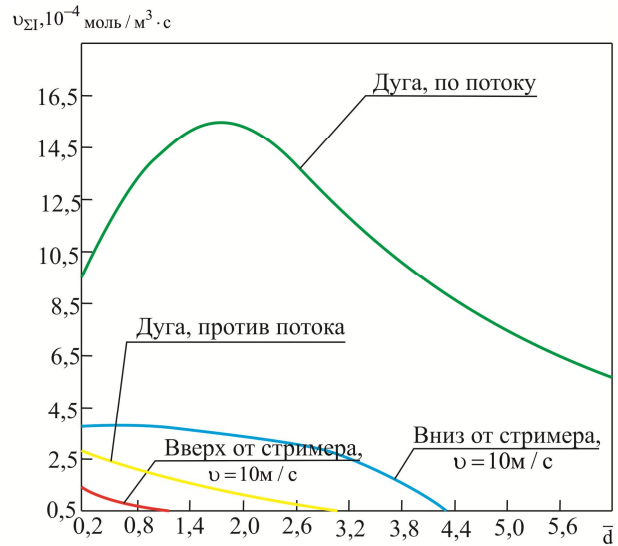


Рис. 3. Суммарная скорость ионных реакций

Также при моделировании было получено распределение температуры и интенсивности реакций нейтральных возбужденных частиц для стримерного разряда с частотой 150 МГц. Как и при определении нагрузки электронных и ионных реакций, для случая статической среды при этом использовалось осреднение по первым десяти циклам разряда, поскольку, разумеется, при отсутствии течения со временем наблюдается рост концентрации продуктов сгорания и электрохимических реакций. Зона значимых концентраций возбужденных частиц в известной степени коррелирует с зоной вторичной ионизации, однако в большинстве случаев существенно ее превосходит, поскольку для участвующих в рассматриваемом процессе соединений известно большое количество метастабильных возбужденных состояний с большим (до 100 с) временем существования. Результаты расчетов представлены на рис. 4 и 5.

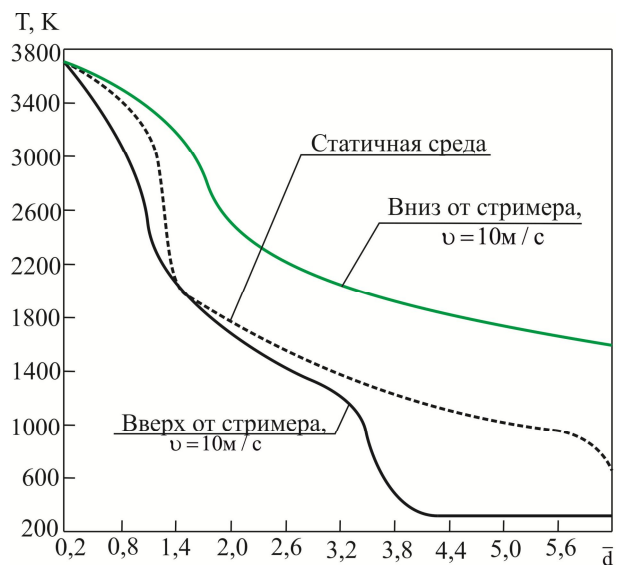


Рис. 4. Температура среды вблизи СВЧ-разряда

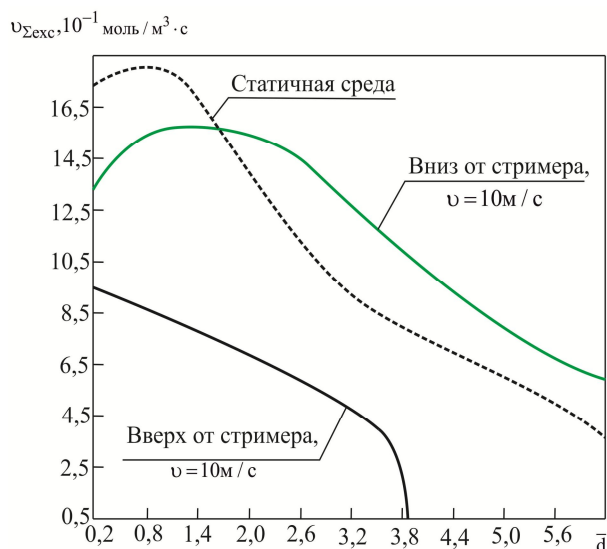


Рис. 5. Суммарная скорость реакций возбужденных частиц вблизи СВЧ-разряда

Сравнение скоростей электронных и ионных реакций при СВЧ и дуговом разряде демонстрирует, во-первых, существенное размывание электронного пятна в поперечном сечении при поддержании непрерывного тока при сравнительно высоком – 10 атм – давлении, и во-вторых – в 3 – 3,5 раза большее число генерируемых постоянной дугой ионов. При этом в случае дугового разряда наблюдается значительное увеличение производимых положительных атомарных и молекулярных ионов азота одновременно с резким увеличением преддиссоциативных серий молекулярного возбужденного азота. Для периодических разрядов характерно существенное (приблизительно в 1,5 – 1,65 раза по сравнению с дуговым разрядом) уменьшение интенсивности реакций (22), (23), (27) и (29) при сопоставимой интенсивности реакций (12) – (21) и увеличенной – (30), (31). Данная тенденция сохраняется при увеличении напряжения разряда (оценочно) до 600 кВ при пиковой энергии свободных электронов свыше 200 эВ, т.е. выше порога ударной диссоциативной ионизации большинства компонент реагирующей смеси. Исследование влияния частоты разряда на электрохимические и возбужденные реакции в настоящей работе не проводилось, однако согласно имеющимся данным [1], данный параметр может весьма значительно влиять на физико-химические процессы.

Согласно полученным данным, в непосредственной окрестности стримерного разряда существует зона с пониженной генерацией оксидов азота, но увеличенным вкладом ионных реакций с участием гидроксильных и сложных органических соединений. Очевидно, механизмы нейтрализации возбужденных частиц в этом случае конкурируют с реакциями образования NO_x , причем данный эффект

наблюдается вплоть до расстояния в 4,2 толщины основного ствола разряда, что соответствует затуханию ионных реакций как таковых (см. рис. 3). Напротив, при дуговом разряде наблюдается линейная корреляция между интенсивностью электронных реакций (рис. 2) и производством NO_x , причем воздействие ионных реакций, несмотря на существенный снос ионов (рис. 3), выражена значительно слабее. При сопоставимых уровнях энергозатрат, согласно расчетным данным, возможно уменьшение прироста NO_x при использовании стримерного разряда вместо дугового до пиковой величины в 170 ppm при пиковом значении концентрации для дуги в 300 ppm. Вместе с тем можно сделать предположение о множественности механизмов ингибирования и стимуляции производства оксидов азота при стримерном разряде, поскольку по мере удаления от основного канала наблюдается как локальное увеличение, так и уменьшение интенсивности соответствующих реакций. При этом, разумеется, зоны пиковых концентраций NO_x соответствуют основному телу разряда в силу первоочередной важности электронных реакций для запуска дополнительных механизмов производства оксидов азота.

На основании полученных данных можно сделать заключение о перспективности использования стримерных и прочих периодических разрядов для управления углеводородными пламенами, в частности, для низкоэмиссионной стимуляции. В ходе дальнейших численных и натурных исследований процессов предполагается детальное изучение механизмов блокирующих реакций и дифференциация основных путей ионной и возбужденной конкуренции для участков течения с различной температурой и реакционной нагрузкой.

Литература

1. Битюрин, В.А. Исследование горения углеводородного топлива, стимулированное неравновесными плазменными образованиями в воздушном высокоскоростном потоке [Текст] / В.А. Битюрин, А.И. Климов // Законы горения. Гл. 4 / Под общ. ред. Ю.В. Полежаева. – М.: Энергомаши, 2006. – С. 91–104.
2. Долматов, Д.А. Регулирование воздушного горения углеводородов разрядами малой длины [Текст] / Д.А. Долматов // Вестник двигателестроения. – 2011. – № 2. – С. 41 – 51.
3. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений [Текст] / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1966. – 486 с.
4. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда [Текст] / Ю.П. Райзер. – Долгопрудный: Изд. дом. Интеллект, 2009. – 736 с.

5. Седов, Л.И. *Механика сплошной среды: в 2-х т. [Текст] / Л.И. Седов. – М.: Наука, 1970. – 1072 с.*

6. Atkins, P.W. *Physical Chemistry [Text] / P.W. Atkins. – N.Y., Freeman, 1996. – 690 p.*

7. *Transfer of vibrational energy to electronic excited states and vibration enhanced carbon production in optically excited V-V pumped CO [Text] / H.L. Wallaart, B. Piar, M.-Y. Perrin, J.-P. Martin // Chemical Physics. – 1995. – V. 196. – P. 149–169.*

Поступила в редакцию 03.06.2013, рассмотрена на редколлегии 12.06.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. каф. информатики М.Л. Угрюмов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

ВПЛИВ ВИСОКОЧАСТОТНИХ РОЗРЯДІВ НА МЕХАНІЗМИ ГЕНЕРАЦІЇ ТА РУЙНУВАННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ

Д.А. Долматов, А.В. Кукурудза

У статті розглянуто деякі аспекти механізмів генерації та руйнування оксидів азоту підчас термічних та електрохімічних реакцій у безпосередній близькості до стаціонарного та високочастотного змінного електричного розряду. Встановлено наявність зв'язків між типом та характеристиками розряду і домінуючими реакціями у стволі розряду та прилягаючій зоні, виявлено особливості протікання процесу горіння палива при пульсуючих течіях поблизу періодичного розряду. Отримано дані щодо сумарних швидкостей електрохімічних реакцій у характерних точках простору при різноманітних типах розряду.

Ключові слова: збуджений стан, електронна реакція, періодичний розряд, іон, енергія електрону.

INFLUENCE OF THE HIGH-FREQUENCY DISCHARGE ON NO_x GENERATION – DISINTEGRATION MECHANISMS

D.A. Dolmatov, A.V. Kukurudza

There was investigated some problems of NO_x generation/disintegration mechanisms during electrochemical and thermal combustion near stationary and high-frequency periodic discharge. The links between type, energy parameters and main reactions in the primary and secondary discharge zones has been discovered. The peculiarities of pulsing flow combustion near periodic discharge was researched. There was gathered some dates about electrochemical reaction speed in control points in presence of different type discharges.

Key words: excited state, electron reaction, periodic discharge, ion, electron energy.

Долматов Дмитрий Анатольевич – канд. техн. наук, доцент кафедры теории авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.

Кукурудза Андрей Васильевич – инженер 1-й категории кафедры технологии производства авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.